



[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3491660

[Date of registration] 14.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110979

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/04	N Q D		C 0 8 G 65/04	N Q D
C 0 7 D 303/34			C 0 7 D 303/34	
331/02			331/02	
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	
G 0 2 C 7/02			G 0 2 C 7/02	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-214631

(22) 出願日 平成8年(1996)8月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-208799

(32) 優先日 平7(1995)8月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 雨谷 章一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 柴牟田 正則

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 植村 伸幸

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

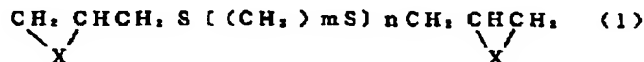
(54) 【発明の名称】 新規な直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物

(57) 【要約】

【課題】 新規な直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物及びそれを硬化重合した高い屈折率とアッペル数を有する光学材料を提供する。

【解決手段】 (1) 式で表される直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物。

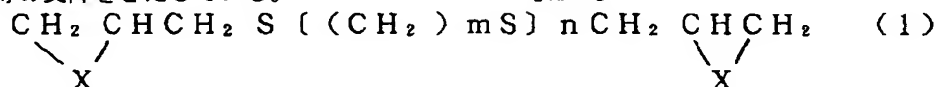
【化1】



(ここに、mは1から6の整数を表し、nは0から4の整数を表す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

肉厚が厚くなり、結果として軽量性が失われていた。このため、高屈折率を有する材料が望まれ、屈折率を1.6あるいはこれ以上とする種々の努力がこれまでになされてきた。既にクロル、ブロム原子を含むメタクリレート化合物の重合体、ブロム原子を含むヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物との反応により得られるウレタン構造を有する熱硬化型光学材料（特開昭58-164615号公報等）が提案されている。しかしながら、クロル、ブロム原子を含む化合物を用いた場合は比重が大となり、この場合も軽量性が損なわれる結果となった。このため、ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応により得られるチオウレタン構造を有する熱硬化型光学材料が特公平4-58489号、特開平5-148340号に提案されている。またこれらのチオウレタンの原料となる新規なポリチオール化合物も種々提案されている。すなわち、特開平5-148340号には一分子中に硫黄原子を4個有する分岐型ポリチオール化合物が、特開平2-270859号公報には一分子中に硫黄原子を5個有する分岐型ポリチオール化合物が、特開平6-192250号公報には分子中にジチアン環構造を有するポリチオール化合物が提案されている。これらチオウレタン構造を有する光学材料により屈折率アップ数の改良はある程度なされたがいまだ不十分であった。さらには、エポキシ樹脂またはエピスルフィド樹脂を2官能以上の化合物と重合しレンズを得る技術も、特開平1-98615号公報、特開平3-81320号公報、国際公開w. 89/10575に提案されている。これら従来技術のエポキシ、エピスルフィド化合物を硬化重合して得られる光学材料の屈折率は十分ではなくまたアップ数も低く、屈折率とアップ数のバランスも不満足なものであった。いずれにしても、これら従来技術の含硫黄化合物等により、より薄い肉厚、軽量化の問題はある程度解決されたが、さらに高い屈折率が望ましいことは言うまでもない。一方、光学材料に要求されるもう一つの重要な性能として色収差が少ないことが挙げられる。色収差はアップ数が高い程良好となるため高アップ数材料が望まれる。すなわち、高屈折率と高アップ数の同時実現も望まれている。しかしながら、一般に、

アッペ数は屈折率の上昇に伴い低下する傾向を示し、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートおよび、ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物、エポキシ、エピスルフィド化合物等に代表される従来技術の化合物を原料とするプラスチック材料では、屈折率 1.5 から 1.55 の場合アッペ数は約 50 から 55 が、屈折率 1.60 の場合 40、屈折率 1.66 の場合 30 程度が限界であり、屈折率 1.7 を無理に実現しようとした場合、アッペ数は 30 程度以下となり実用に耐えるものではなかった。さらに、従来技術、特にチオウレタン材料等の場合、高屈折率発現のためには原料硫黄化合物の分子量が大となり、このため架橋密度が低下し、高アッペ数発現のためにはアルキル基含有量が増加し、このため原料化合物を構成する分子の剛直性が低下し、結果として耐熱性低下等の支障をきたしている。



(ここに、m は 1 から 6 の整数を表し、n は 0 から 4 の整数を表す。X は S または O を表し、この S の個数は三員環を構成する S と O の合計に対して平均で 50% 以上である。)

(1) 式において、n は 0 から 4 の整数を表すが、好ましくは、0 から 3 であり、より好ましくは、0 から 2 である。m は 1 から 6 の整数を表すが、好ましくは 2 から 4、より好ましくは 2 から 3、最も好ましくは 2 である。X は S または O を表すが、この S の個数は三員環を構成する S と O の合計に対して平均で 50% 以上であり、好ましくは 80~100%、より好ましくは 90~100%、特に好ましくは 95~100% である。最も好ましくは 100% である。n が 4 を超える場合、重合硬化して得られる光学材料の耐熱性が低下し光学材料として使用に耐えなくなるからであり。また、n が 4 以下の場合であっても耐熱性的には小さいほうが有利であり、また小さすぎる場合材料の柔軟性が損なわれ脆くなるからである。m は 4 から 6 の場合、硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されず、さらに材料の耐熱性が低下する。m が 1 の場合、化合物が熱的に幾分不安定となり本

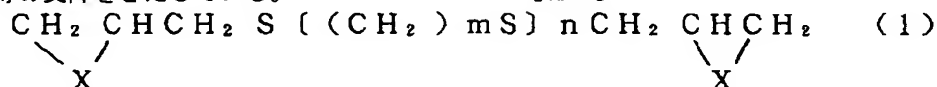
### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、薄い肉厚および低い色収差を有する光学材料を可能とする新規な含硫黄化合物を見いだすことにある。従来技術により得られるエピスルフィド化合物、ポリチオール化合物とイソシアネート化合物による光学材料では、高屈折率化には限界があり、さらに、高屈折率化はアッペ数の低下をもたらすため、十分に高い屈折率とアッペ数のバランスが得られないことの二点にあった。

### 【0004】

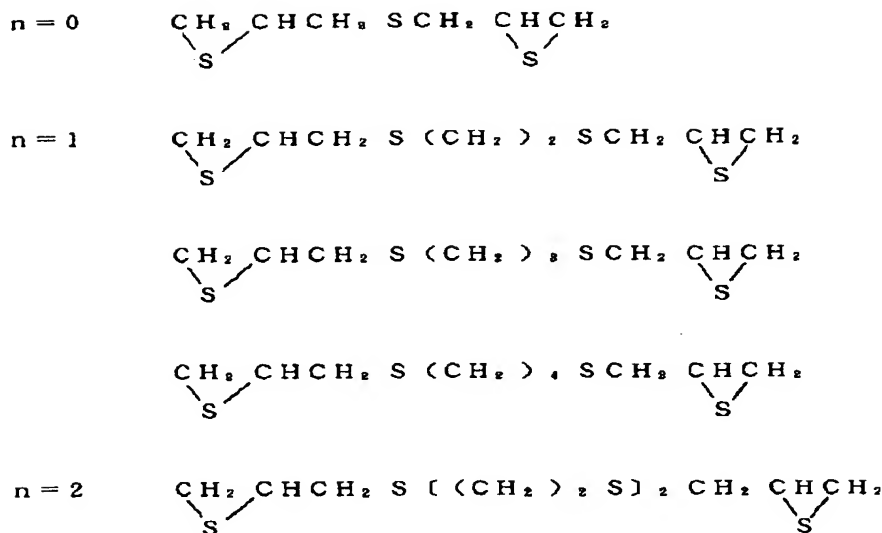
【課題を解決するための手段】本発明の課題は、(1) 式で表される新規な直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物により解決された。

### 【化3】

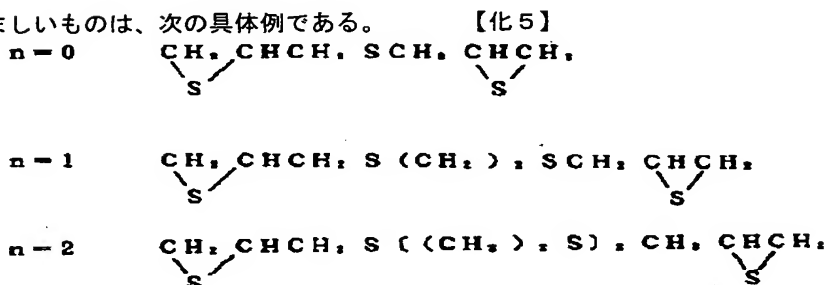


化合物の製造に際して、条件設定等十分な注意を要する。X 中の S の個数は三員環を構成する S と O の合計に対して平均で 80% 以下、特に 50% 未満の場合、硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されず、化合物の反応性低下に伴い高温条件下での重合が必要となるため、材料に着色が生じる。本発明の化合物およびこれを重合硬化して得られる光学材料の性能は以上のように整数 n と m および X 中の S の割合により決定される、しかしながら、好ましい具体例等は、整数 n と m を独立に上述の範囲にあてはめ決定されない。好ましい例としては、n = 0 および n = 1~4 の範囲でありかつ m = 1~4 の範囲である化合物が挙げられる。これらのなかでより好ましい例としては、n = 0 および n = 1~4 の範囲で、かつ m = 2~4 の範囲の化合物が挙げられる。これらのなかでさらに好ましい例としては、n = 0 および n = 1~3 の範囲で、かつ m = 2~4 の範囲の化合物が挙げられる。これらの中で特に好ましい例 (n = 0、n = 1 かつ m = 2~4 および n = 2 かつ m = 2) を以下に実際に示す。

### 【化4】



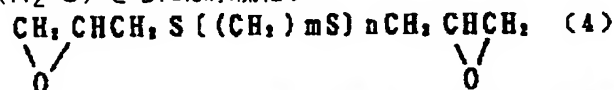
これらの中で最も好ましいものは、次の具体例である。



【0005】本発明の、新規な直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物は、式(3)で表される直鎖アルキルスルフィド構造を有するジメルカプト化合物、  
 $\text{HS}[(\text{CH}_2)_m\text{S}]_n\text{H}$  (3)  
 (ここで、mは1から6の整数を表し、nは1から4の整数を表す。) 硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )さらには水硫化ソー

ダ( $\text{NaSH}$ )または硫化ソーダ( $\text{Na}_2\text{S}$ )とエピクロロヒドリンに代表されるエピハロヒドリンをアルカリ存在下で反応させて、式(4)で表される直鎖アルキルスルフィド型エポキシ化合物を得

【化6】



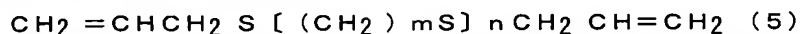
(ここで、mは1から6の整数を表し、nは0から4の整数を表す。)

、ついで、該エポキシ化合物を、チオシアン酸塩、チオ尿素、トリフェニルホスフィンスルフィド、3-メチルベンゾチアゾール-2-チオン等のチア化剤と、好ましくはチオシアン酸塩、チオ尿素と反応させ製造される。式(4)で表されるエポキシ化合物の製法において、エピハロヒドリン化合物として好ましいものは、エピクロロヒドリンである。また、エピハロヒドリン化合物は量論的には式(3)のジメルカプト化合物、硫化水素、水硫化ソーダまたは硫化ソーダの2倍モルを使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは2~30倍モル使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、エピハロヒドリン、式(3)のジメルカプト化合物、ジメルカプト化合物の金属塩、硫

化水素、水硫化ソーダあるいは硫化ソーダのいずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等があげられる。反応は量論以上の塩基の存在下において容易に進行する。すなわち、式(3)のジメルカプト化合物および硫化水素を使用する場合はこれらの化合物に対して2倍モルの、水硫化ソーダの場合は等モルの塩基存在下において進行可能である。硫化ソーダの場合は不存在下においても進行する。塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等の三級アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物等があげられるが、好ましいものは、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物であり、より好ましいものは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等である。反応温度は通常-10~100℃

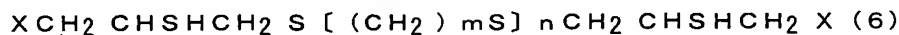
で実施されるが、好ましくは $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが、通常10時間以下が適当である。式

(4)で表されるエポキシ化合物より式(1)のエピスルフィド化合物を製造する方法において、チア化剤としてチオシアン酸塩を使用する場合、好ましいチオシアン酸塩は、アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、より好ましいものは、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウムである。また、チオシアン酸塩は量論的には式(4)のエポキシ化合物の2倍モルを使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは、2~10倍モル使用し反応する。より好ましくは2~5倍モル使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、チオシアン酸塩あるいはチオ尿素さらには式(4)のエポキシ化合物いずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシアーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等があげられ、これらの併用使用、例えば、エーテル類、ヒドロキシアーテル類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類とアルコール類の組合せ等は効果的である。また、反応液中に酸および酸無水物等を重合抑制剤として添加することは、反応成績を上



(ここで、 $m$ は1から6の整数を表し、 $n$ は0から4の整数を表す。)

式(5)の不飽和化合物は、例えば式(3)のジメルカプト化合物と硫化水素、水硫化ソーダまたは硫化ソーダの塩化、臭化アリル等のハロゲン化アリル化合物を塩基



(ここで、 $m$ は1から6の整数、 $n$ は0から4の整数、 $X$ は塩素あるいは臭素原子を表す。)

式(6)のジハロジメルカプト化合物は、式(5)の不飽和化合物と塩化イオウ類から、容易に合成できることが知られている(例えば、F. Lautenschlagerら、J. Org. Chem., 34, 396 (1969))。

【0007】本発明の新規な直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物は、硬化触媒の存在下あるいは不存在下に、加熱重合し樹脂を製造することができる。好ましい方法は硬化触媒を使用する方法であり、硬化触媒はアミン類、ホスフィン類、鉱酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸等が使用される。具体例としては、

ける面から有効な手段である。酸および酸無水物の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、発煙硫酸、ホウ酸、ヒ酸、燐酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、シュウ酸、酒石酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、無水硝酸、無水硫酸、酸化ホウ素、五酸化ヒ素、五酸化燐、無水クロム酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、シリカゲル、シリカアルミナ、塩化アルミニウム等があげられ、これらのいくつかを併用することも可能である。添加量は通常反応液総量に対して、0.001~10wt%である。反応温度は通常 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で実施されるが、好ましくは $20\sim 70^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが、通常20時間以下が適当である。反応生成物は酸性水溶液を用いた洗浄によって、得られる化合物の安定性を向上せしめることが可能である。酸性水溶液に用いる酸の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸、ヒ酸、燐酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、シュウ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸等があげられる。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。これらの酸の水溶液は通常pH6以下で効果を現すが、より効果的にはpH3以下である。

【0006】以上とは別の製法として、式(4)のエポキシ化合物を対応する式(5)の不飽和化合物の有機過酸、アルキルヒドロペルオキサイド、過酸化水素等による酸化により製造し、これを上述の方法により式(1)のエピスルフィド化合物とする方法もあげられる。

の存在下縮合して製造可能である。さらに、別法としては式(6)に示されるジハロジメルカプト化合物より、脱ハロゲン化水素反応により製造することも有力な方法である。

(1) エチルアミン、 $n$ -プロピルアミン、sec-プロピルアミン、 $n$ -ブチルアミン、sec-ブチルアミン、 $i$ -ブチルアミン、 $t$ -ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミステリルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシ

クロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェニチルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級アミン；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス-（3-アミノプロピル）エーテル、1, 2-ビス-（3-アミノプロピル）エタン、1, 3-ビス-（3-アミノプロピル）-2, 2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-あるいは4-アミノピペリジン、2-あるいは4-アミノメチルピペリジン、2-あるいは4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メントンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジン、o-, m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-あるいは2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、ベンジン、4, 4'-ビス（o-トルイジン）、ジアニジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-（4, 4'-ジアミノジフェニル）プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス（o-クロロアニリン）、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ  
 [5, 5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、1, 4-ビス（アミノエチルピペラジン）、1, 4-ビス（アミノプロピルピペラジン）、2, 6-ジアミノピリジン、ビス（3, 4-ジアミノフェニル）スルホン等の1級ポリアミン；ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ

-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ（2-エチルヘキシル）アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2-, 3-, 4-ピコリン、2, 4-, 2, 6-, 3, 5-ルベチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級アミン；N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ-（4-ピペリジル）メタン、1, 2-ジ-（4-ピペリジル）エタン、1, 3-ジ-（4-ピペリジル）プロパン、1, 4-ジ-（4-ピペリジル）ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-i-so-プロピルアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-i-so-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ペンチルアミン、トリ-3-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリドデシルアミン、トリラウリルアミン、トリシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミン、N-メチルジヘキシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N-ジメチルアミノメチルフェノール、2-（N, N-ジメチルアミノメチル）フェノール、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、2-（2-ジメチルアミノエトキシ）-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等の3級アミン；テト



ラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N, N' -ジメチルピペラジン、N, N' -ビス(2-ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ポリアミン；イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3, 3-ビス(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類；1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のアミジン類；以上に代表されるアミン系化合物。

(2) (1) のアミン類とハロゲン、鉱酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との4級アンモニウム塩。

(3) (1) のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(4) トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-シクロヘキシルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルホスフィン等のホスフィン類。

(5) 塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、炭酸等の鉱酸類およびこれらの半エステル類。

(6) 3フッ化ホウ素、3フッ化ホウ素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。

(7) カルボン酸に代表される有機酸類およびこれらの半エステル類。

(8) ケイ酸、四フッ化ホウ酸

等である。これらの中で硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、ホスフィン類である。より好ましいものは、エピスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、ホスフィン類である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、ジエピスルフィド化合物1モルに対して通常0.0001モルから1.0モル使用するが、好ましくは、0.0001モルから0.5モル、より好ましくは、0.0001モルから0.1モル未満、最も好ましくは、0.0001モルから0.05モル使用する。硬化触媒の量がこれより多いと硬化物の屈折率、耐熱性が低下し、また着色する。これより少ないと十分に硬化せず耐熱性が不十分となる。

【0008】また、本発明の新規な直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物はエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物さらには、エピスルフィド基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物と硬化重合して光学材料を製造することもできる。これらのエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物としては、エポキシ化合物、公知のエピスルフィド化合物、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、メルカプトカルボン酸、ポリメルカプタン、メルカプトアルコール、メルカプトフェノール、ポリフェノール、アミン類、アミド類等があげられる。一方、エピスルフィド基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するエポキシ化合物、エピスルフィド化合物、カルボン酸、カルボン酸無水物、メルカプトカルボン酸、メルカプタン類、フェノール類、アミン類、アミド類等があげられる。以下に、エピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物の具体例を示す。

【0009】エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルフォン、ビスフェノールエーテル、ビスフェノールスルフィド、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合

物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1、3-プロパンジオール、1、4-ブタンジオール、1、6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメタクリレート、ペンタエリスリトール、1、3-および1、4-シクロヘキサジオール、1、3-および1、4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エポキシ化合物；アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソ、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の多価カルボン酸化合物とエピハロヒドリンの縮合により製造されるグリシジルエステル系エポキシ化合物；エチレンジアミン、1、2-ジアミノプロパン、1、3-ジアミノプロパン、1、2-ジアミノブタン、1、3-ジアミノブタン、1、4-ジアミノブタン、1、5-ジアミノペンタン、1、6-ジアミノヘキサン、1、7-ジアミノヘプタン、1、8-ジアミノオクタン、ビス-（3-アミノプロピル）エーテル、1、2-ビス-（3-アミノプロポキシ）エタン、1、3-ビス-（3-アミノプロポキシ）-2、2'-ジメチルプロパン、1、2-、1、3-あるいは1、4-ビスアミノシクロヘキサン、1、3-あるいは1、4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1、3-あるいは1、4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1、3-あるいは1、4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4、4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1、4-ビスアミノプロピルピペラジン、m-、あるいはp-フェニレンジアミン、2、4-あるいは2、6-トリレンジアミン、m-、あるいはp-キシリレンジアミン、1、5-あるいは2、6-ナフタレンジアミン、4、4'-ジアミノジフェニルメタン、4、4'-ジアミノジフェニルエーテル、2、2-（4、4'-ジアミノジフェニル）プロパン等の一級ジアミン、N、N'-ジメチルエチレンジアミン、N、N'-ジメチル-1、2-ジアミノプロパン、N、N'-ジメチル-1、3-ジアミノプロパン、N、N'-ジメチル-1、2-ジアミノブタン、N、N'-ジメチル-1、3-ジアミノブタン、N、N'-ジメチル-1、4-ジアミノブタン、N、N'-ジメチル-1、5-ジアミノペンタン、N、N'-ジメチル-1、6-ジアミノヘキサン、N、N'-ジメチル-1、7-ジアミノヘ

ブタン、N、N'-ジエチルエチレンジアミン、N、N'-ジエチル-1、2-ジアミノプロパン、N、N'-ジエチル-1、3-ジアミノプロパン、N、N'-ジエチル-1、2-ジアミノブタン、N、N'-ジエチル-1、3-ジアミノブタン、N、N'-ジエチル-1、4-ジアミノブタン、N、N'-ジエチル-1、6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2、5-あるいは2、6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1、1-ジ-（4-ピペリジル）-メタン、1、2-ジ-（4-ピペリジル）-エタン、1、3-ジ-（4-ピペリジル）-プロパン、1、4-ジ-（4-ピペリジル）-ブタン等の二級ジアミンとエピハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキシ化合物；3、4-エポキシシクロヘキシル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクリヘキサジオキサイド、2-（3、4-エポキシシクロヘキシル）-5、5-スピロ-3、4-エポキシシクロヘキサン-メタジオキサン、ビス（3、4-エポキシシクロヘキシル）アジペート等の脂環式エポキシ化合物；シクロペンタジエンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセンエポキシド等の不飽和化合物のエポキシ化により製造されるエポキシ化合物；上述の多価アルコール、フェノール化合物とジイソシアネートおよびグリシドール等から製造されるウレタン系エポキシ化合物等を挙げることが出来る。

【0010】公知のエピスルフィド化合物の具体例としては、以上のエポキシ化合物のエポキシ基の一部あるいは全てをエピスルフィド化して得られるエピスルフィド化合物を挙げることが出来る。

【0011】多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、ポリフェノール、アミン類等の具体例としては上述のエポキシ化合物のところで説明したエピハロヒドリンと反応させる相手の原料として上述したものを挙げることが出来る。

【0012】ポリメルカプタンとしては、具体的には1、2-ジメルカプトエタン、1、3-ジメルカプトプロパン、1、4-ジメルカプトブタン、1、6-ジメルカプトヘキサン、ジ（2-メルカプトエチル）スルフィド、1、2-〔ビス（2-メルカプトエチルチオ）〕エタン等の直鎖状ジメルカプタン化合物；2-メルカプトメチル-1、3-ジメルカプトプロパン、2-メルカプトメチル-1、4-ジメルカプトブタン、2-（2-メルカプトエチルチオ）-1、3-ジメルカプトプロパン、1、1、1-トリ（メルカプトメチル）プロパン、テトラキスメルカプトメチルメタン等の分岐状脂肪族ポリメルカプタン化合物；エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジチオプロピオネート、1、4-ブタンジオールジチオグリコレート、1、4-ブタンジオールジチオプロピオ

ネート、トリメチロールプロパントリス(β-チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス、(β-チオプロピオネート)等の含エステル脂肪族ポリメルカプタン化合物; 1, 4-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 3-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 4-ジメルカプトメチルシクロヘキサン、1, 3-ジメルカプトメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトエチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-1-チアン、2, 5-ジメルカプトエチル-1-チアン等脂肪族環状ジメルカプタン化合物等をあげることができる。

【0013】また、以下にエピスルフィド基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の代表的具体例を示す。不飽和基を有するエポキシ化合物としては、ビニルフェニルグリシジルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等をあげることができる。不飽和基を有するエピスルフィド化合物としては上記の不飽和基を有するエポキシ化合物のエポキシ基をエピスルフィド化した化合物、例えば、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等をあげることができる。

【0014】不飽和基を有するカルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等のα、β-不飽和カルボン酸類をあげることができる。また、不飽和基を有するアミド類としては、以上のα、β-不飽和カルボン酸類のアミドをあげることができる。

【0015】また、エピスルフィド基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物の好ましい具体例としてはエポキシ基あるいはエピスルフィド基を1個有する化合物をあげることができる。より具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のモノエポキシ化合物類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のグリシジルエステル類、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のグリシジリエーテル類あるいはエチレンスルフィド、プロピレンスルフィド等のモノエピスルフィド化合物、上述のモノカルボン酸とチオグリシドール(1, 2-エピチオ-3-ヒドロキシプロパン)から誘導される構造を有するチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル(1, 2-エピチオプロピルオキシメタン)、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチオグリシジ

ルエーテル、ブチルチオグリシジリエーテル等のチオグリシジリエーテル類をあげることができる。これらの中で、より好ましいものはエピスルフィド基を1個有する化合物である。

【0016】本発明のジエピスルフィド化合物のエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物およびエピスルフィド基と反応可能かつ単独重合可能な官能基を1個有する化合物とは、硬化重合触媒の存在下、硬化重合し製造することができる。硬化触媒は、前述のアミン類、ホスフィン類、酸類等が使用される。具体例としては、前述のものがここでも使用される。

【0017】さらに、不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、t e r-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t e r-ブチルパーオキシネオデカノエート、t e r-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、t e r-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t e r-ブチルパーオキサイド等のパーオキサイド類; クメンヒドロパーオキサイド、t e r-ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類; 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[ (1-シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物等の公知の熱重合触媒、ベンゾフェノン、ベンゾインベンゾインメチルエーテル等の公知の光重合触媒が挙げられる。これらのなかで好ましいものは、パーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類、アゾ系化合物であり、より好ましいものは、パーオキサイド類、アゾ系化合物であり、最も好ましいものは、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス

(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)2, 2'-アゾビス、(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物である。またこれらは、全て混合使用することができる。ラジカル重合開始剤の配合量は、組成物の成分や硬化方法によって変化するので一概には決められないが、通常は組成物総量に対して0.01wt%~5.0wt%、好ましくは0.1wt%~2.0wt%の範囲である。

【0018】また、本発明の新規な直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物を重合硬化して光学材料を得るに際して、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また公知の外部および/または内部離型剤を使用または添加して、得られる硬化材料の型からの離型性を向上せしめることも可能である。ここに言う内部離型剤とは、フッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、燐酸エステル、酸性燐酸エステル、酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、パラフィン、ワックス、高級脂肪族アミド、高級脂肪族アルコール、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物等があげられる。

【0019】本発明の新規な直鎖アルキルスルフィド型エピスルフィド化合物を重合硬化して光学材料を得るに際して、原料となる、エピスルフィド化合物、さらには所望に応じて前述の硬化触媒、不飽和基を有するエピスルフィド基と反応可能な例えばグリシジルメタクリレート、チオグリシジルメタクリレート、(グリシジルメタクリレートのエポキシ基をエピスルフィド化したもの)等を併用する場合、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合可能な単量体、さらには離型剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤混合後、次の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。即ち、混合後の原料をガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。硬化時間は0.1~100時間、通常1~48時間であり、硬化温度は-10~160℃、通常-10~140℃である。また、硬化終了後、材料を50から150℃の温度で10分から5時間程度アニール処理を行う事は、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じてハードコート、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述

の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、主原料であるジエピスルフィド化合物と所望により使用されるエピスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物およびエピスルフィド基と反応可能かつ単独重合可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される、硬化触媒、ラジカル重合開始剤、さらには離型剤、安定剤等は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇を来し注型操作を困難にする等適当ではない。混合温度は-10℃から100℃程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は-10℃から50℃、さらにに好ましいのは、-5℃から30℃である。混合時間は、1分から5時間、好ましくは5分から2時間、さらに好ましくは5分から30分、最も好ましいのは5分から15分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行う事は、後の注型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は0.1mmHgから700mmHg程度で行うが、好ましいのは10mmHgから300mmHgである。さらに、型に注入に際して、ミクロフィルタ等で不純物等を濾過し除去することは本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明のジエピルフィド化合物を重合硬化して得られる硬化樹脂光学材料より、従来技術の化合物を原料とする限り困難であった十分に高い屈折率と、良好な屈折率とアッペ数のバランスを有する樹脂光学材料が可能となった。すなわち本発明の新規な化合物により樹脂光学材料の軽量化、薄肉化および色収差の低減化が格段に進歩することとなった。これにより眼鏡等のレンズ用途として好ましい材料が製造可能となった。また、本発明の新規な樹脂硬化材料は、耐熱性、強度にも優れ各種用途に使用できる。

#### 【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られた重合物の性能測定は以下の測定法で行った。

屈折率、アッペ数：アッペ屈折計を用い、25℃で測定した。

比重：電子比重計を用いて25℃で測定し、常法により補正した。

耐熱性：ピカット軟化点が120℃以上のものを○、1

20℃未満80℃以上のものを△、80℃未満のものを×とした。

強度：オートグラフを用いた3点曲げ試験測定において、歪みが0.1以上のものを○、0.1未満0.05以上のものを△、0.05未満のものを×とした。

【0022】実施例1 (n=1, m=2)

1, 2-ジメルカプトエタン1.0mol (94.2g) とエピクロルヒドリン2.0mol (185.0g) を液温を10℃まで冷却し、水酸化ナトリウム10mmol (0.4g) を水4ml に溶かした水溶液を加え、この温度で1時間攪拌した。その後、液温を40-45℃前後に保ちながら2時間攪拌した。室温に戻し、水酸化ナトリウム2mol (80.0g) を水80ml に溶かした水溶液を、液温を40-45℃前後に保ちながら滴下しその後、液温を40-45℃前後に保ちながら3時間攪拌した。反応混合物に水200mlを加え、

元素分析値：	(分析値)	(計算値)
C	40.19%	40.30%
H	6.05%	5.95%
S	53.79%	53.64%

マスペクトル (EI) :  $M^{+} 238$  (理論分子量238)

赤外吸収スペクトル:  $620\text{ cm}^{-1}$  (エピスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$ : 2.2ppm (1, 10位の炭素に付いた水素)  
 2.6ppm (1, 10位の炭素に付いた水素)  
 2.7ppm (2, 9位の炭素に付いた水素)  
 2.9ppm (5, 6位の炭素に付いた水素)  
 3.0ppm (3, 8位の炭素に付いた水素)  
 3.1ppm (3, 8位の炭素に付いた水素)

$^{13}\text{C-NMR}$ : 25.7ppm (1, 10位の炭素)  
 32.5ppm (2, 9位の炭素)  
 34.0ppm (5, 6位の炭素)  
 38.4ppm (1, 10位の炭素)

さらに、本化合物100重量部にトリブチルアミンを1重量部配合し、これを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で5時間重合硬化し光学材料を得た得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

【0023】実施例2 (n=1, m=2)

攪拌機、滴下ロート、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに、1, 2-ジメルカプトエタン1.0mol (94.2g)、水酸化ナトリウム10mmol (0.4g) を水4ml に溶かした水溶液、メタノール100ml を仕込み、ここにエピクロルヒドリン2.0ml (185.0g) を1時間かけて滴下した。滴下中、反応温度を0~10℃に保った。滴下終了後さらに1時間反応を続けた。この後、水360ml に溶解したカセイソーダ6.0ml (240g) を1時間かけて滴下し

元素分析値：	(分析値)	(計算値)
C	40.19%	40.30%
H	6.05%	5.95%

トルエン300ml で抽出し、トルエン層を水200ml で3回洗浄した。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、無色透明液体の1, 2-ビス(グリシジルチオ)エタンを202.0g (理論量の99%) で得た。ついで、ここで得られた、1, 2-ビス(グリシジルチオ)エタン0.3mol (79.9g) とエタノール40ml をチオシアン酸カリウム87.5g (0.9mol) を水60ml に溶解させた水溶液に加え、1時間かけて液温を45℃まで上昇させ、この温度で5時間反応させた。反応混合物に水500ml を加え、トルエン500ml で抽出し、トルエン層を水500ml で3回洗浄した。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、白色固体の1, 2-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオ)エタン(式(1)のm=2, n=1)を78.1g (理論量の88%) 得た。

た。滴下中、反応温度を0~10℃に保った。滴下終了後さらに3時間反応を続けた。その後、トルエン抽出、水洗後、溶媒を留去し、無色透明液体の1, 2-ビス(グリシジルチオ)エタンを202.2g (理論量の99%) 得た。ついで、攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに上記の1, 2-ビス(グリシジルチオ)エタン0.3mol (79.9g) とチオ尿素1.25mol (95.3g) と無水酢酸0.03mol (2.96g) さらに溶媒としてトルエン250ml およびメタノール250ml を仕込み、30℃で9時間反応した。反応後トルエンで抽出し、1%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ、白色固体の1, 2-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオ)エタン(式(1)のm=2, n=1)を82.0g (理論量の93%) 得た。

S 53.79% 53.64%

マスペクトル (EI) :  $M^{+} 238$  (理論分子量 238)

赤外吸収スペクトル :  $620\text{ cm}^{-1}$  (エピスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$  : 2.2 ppm (1, 10位の炭素に付いた水素)  
 2.6 ppm (1, 10位の炭素に付いた水素)  
 2.7 ppm (2, 9位の炭素に付いた水素)  
 2.9 ppm (5, 6位の炭素に付いた水素)  
 3.0 ppm (3, 8位の炭素に付いた水素)  
 3.1 ppm (3, 8位の炭素に付いた水素)

$^{13}\text{C-NMR}$  : 25.7 ppm (1, 10位の炭素)  
 32.5 ppm (2, 9位の炭素)  
 34.0 ppm (5, 6位の炭素)  
 38.4 ppm (1, 10位の炭素)

さらに、本化合物 100 重量部にトリブチルアミンを 1 重量部配合し、これを厚さ 2mm に調節した 2 枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80°C で 5 時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を、表 1 に示した。

【0024】実施例 3 ( $n=1$ ,  $m=4$ )

元素分析値 : (分析値) (計算値)

C	44.89%	45.07%
H	6.99%	6.81%
S	48.00%	48.13%

マスペクトル (EI) :  $M^{+} 266$  (理論分子量 266)

赤外吸収スペクトル :  $620\text{ cm}^{-1}$  (エピスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$  : 1.9 ppm (6, 7位の炭素に付いた水素)  
 2.2 ppm (1, 12位の炭素に付いた水素)  
 2.6 ppm (1, 12位の炭素に付いた水素)  
 2.7 ppm (2, 11位の炭素に付いた水素)  
 2.8 ppm (5, 8位の炭素に付いた水素)  
 3.0 ppm (3, 10位の炭素に付いた水素)  
 3.1 ppm (3, 10位の炭素に付いた水素)

$^{13}\text{C-NMR}$  : 25.7 ppm (1, 12位の炭素)  
 30.5 ppm (6, 7位の炭素)  
 31.3 ppm (5, 8位の炭素)  
 32.5 ppm (2, 11位の炭素)  
 39.1 ppm (3, 10位の炭素)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を表 1 に示した。

【0025】実施例 4 ( $n=2$ ,  $m=2$ )

実施例 1 において 1, 2-ジメルカプトエタンの代わり

元素分析値 : (分析値) (計算値)

C	40.08%	40.23%
H	6.22%	6.08%
S	53.55%	53.70%

マスペクトル (EI) :  $M^{+} 298$  (理論分子量 298)

赤外吸収スペクトル :  $620\text{ cm}^{-1}$  (エピスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$  : 2.2 ppm (1, 13位の炭素に付いた水素)  
 2.6 ppm (1, 13位の炭素に付いた水素)  
 2.7 ppm (2, 12位の炭素に付いた水素)

実施例 1 において 1, 2-ジメルカプトエタンの代わりに 1, 4-ジメルカプトブタンを使用する以外は実施例 1 を繰り返す、1, 4-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) ブタン (式 (1) の  $m=4$ ,  $n=1$ ) を総収率 85 % で得た。

にジメルカプトジエチルスルフィドを使用する以外は実施例 1 を繰り返す、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオエチル) スルフィド (式 (1) の  $m=2$ ,  $n=2$ ) を総収率 88 % で得た。

2. 8-2. 9 ppm (5, 6, 8, 9位の炭素に付いた水素)  
 3. 0 ppm (3, 11位の炭素に付いた水素)  
 3. 1 ppm (3, 11の炭素に付いた水素)  
 $^{13}\text{C-NMR}$ : 25. 7 ppm (1, 13位の炭素)  
 32. 4 ppm (2, 12位の炭素)  
 32. 5 ppm (6, 8位の炭素)  
 34. 0 ppm (5, 9位の炭素)  
 38. 4 ppm (3, 11位の炭素)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

【0026】実施例5 ( $n=0$ )

完全に密閉された反応装置中に硫化水素 1. 0 mol (34. 1 g) とエピクロルヒドリン 1. 0 mol (92. 5 g) を入れ、液温を 10℃まで冷却し、水酸化ナトリウム水溶液 5 mmol (0. 2 g) を水 4 ml に溶かした水溶液を加え、この温度で 1 時間攪拌した。その後、液温を 40-45℃前後に保ちながら 2 時間攪拌した。液温を再び、10℃まで冷却し、エピクロルヒドリン 1. 0 mol (92. 5 g) と水酸化ナトリウム 5 mmol (0. 2 g) を水 4 ml に溶かした水溶液を追

加し、10℃で 1 時間、40-45℃で 2 時間攪拌した。室温に戻し、水酸化ナトリウム 80. 0 g (2 mol) を水 80 ml に溶かした水溶液を、液温を 40-45℃前後に保ちながら滴下しその後、液温を 40-45℃前後に保ちながら 3 時間攪拌した。反応終了後実施例 1 と同様に処理し、92. 2 g (理論量 63%) 得た。ついで、これも実施例 1 と同様に、チオシアン酸カリウムと反応させ、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) スルフィド (式 (1) の  $n=0$ ) を収率 80% で得た。

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	40. 25%	40. 41%
H	5. 81%	5. 65%
S	53. 77%	53. 94%

マスペクトル (EI):  $M^{+}$  178 (理論分子量 178)

赤外吸収スペクトル: 620  $\text{cm}^{-1}$  (エピスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$ : 2. 3 ppm (1, 7位の炭素に付いた水素)  
 2. 6 ppm (1, 7位の炭素に付いた水素)  
 2. 7 ppm (2, 6位の炭素に付いた水素)  
 3. 0-3. 1 ppm (3, 5位の炭素に付いた水素)

$^{13}\text{C-NMR}$ : 25. 6 ppm (1, 7位の炭素)  
 33. 8 ppm (2, 6位の炭素)  
 38. 6 ppm (3, 5位の炭素)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

【0027】実施例6

実施例1において1, 2-ジメルカプトエタンの代わり

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	48. 72%	48. 93%
H	7. 77%	7. 53%
S	43. 30%	43. 54%

マスペクトル (EI):  $M^{+}$  294 (理論分子量 294)

赤外吸収スペクトル: 620  $\text{cm}^{-1}$  (エピスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$ : 1. 6 ppm (7, 8位の炭素に付いた水素)  
 1. 8 ppm (6, 9位の炭素に付いた水素)  
 2. 2 ppm (1, 14位の炭素に付いた水素)  
 2. 6 ppm (1, 14位の炭素に付いた水素)  
 2. 7 ppm (2, 13位の炭素に付いた水素)  
 2. 8 ppm (5, 10位の炭素に付いた水素)  
 3. 0 ppm (3, 12位の炭素に付いた水素)  
 3. 1 ppm (3, 12位の炭素に付いた水素)

に1, 6-ジメルカプトヘキサンを使用する以外は実施例1を繰り返す、1, 6-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) ヘキサンを総収率 72% で得た。

$^{13}\text{C}$ -NMR: 25.7 ppm (1, 14位の炭素)  
 27.8 ppm (7, 8位の炭素)  
 31.6 ppm (6, 9位の炭素)  
 32.0 ppm (5, 10位の炭素)  
 32.4 ppm (2, 13位の炭素)  
 39.0 ppm (3, 12位の炭素)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッベ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

【0028】比較例1

実施例1において1, 2-ジメルカプトエタンの代わりに1, 2-ジヒドロキシエタン（エチレングリコール）を使用する以外は実施例1を繰り返し、1, 2-ビス（ $\beta$ -エピチオプロピルオキシ）エタンを総収率58%で得た。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッベ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

【0029】比較例2

実施例2において1, 4-ジメルカプトブタンの代わりに1, 4-ジヒドロキシブタン（1, 4-ブタンジオール）を使用する以外は実施例2を繰り返し、1, 4-ビス（ $\beta$ -エピチオプロピルオキシ）ブタンを総収率66%で得た。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッベ数および比重を測定し結果を表1に示した。

【0030】比較例3

実施例3においてジメルカプトジエチルスルフィドの代わりにジヒドロキシジエチルエーテル（ジエチレングリコール）を使用する以外は実施例3を繰り返し、ビス（ $\beta$ -エピチオプロピルオキシエチル）エーテルを総収率68%で得た。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッベ数および比重を測定し結果を表1に示した。

【0031】比較例4

実施例1において、1, 2-ビス（グリシジルチオ）エタン1モルに対してチオシアン酸カリウムを0.8モル使用する以外は実施例1を繰り返した。得られた生成物は、NMRスペクトルより式(1)の $n=1$ ,  $m=2$ であり、X中のSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で30%であった。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッベ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

【0032】

【表1】



	エビスルフィド化合物	N <sub>D</sub>	ν <sub>o</sub>	比重	耐熱性	強度
実施例 1	1,2-ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.70	36	1.38	○	○
実施例 2	1,2-ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.70	36	1.38	○	○
実施例 3	1,4-ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.68	37	1.32	○	○
実施例 4	ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.70	38	1.35	○	○
実施例 5	ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.70	38	1.35	○	○
実施例 6	ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.71	35	1.40	○	△
実施例 7	1,8-ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.67	38	1.30	△	○
比較例 1	1,2-ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.60	42	1.30	△	△
比較例 2	1,4-ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.59	43	1.26	△	△
比較例 3	ビ <sup>2</sup> ス(β-1 <sup>2</sup> チ <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> 0 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup>	1.58	43	1.27	×	○
比較例 4	式(1)のn=1, m=2でX中のSの 価数がSとOの合計に対し平均30%	1.83	41	1.33	×	○

終了後さらに1時間反応を続けた。この後、水1リットルに溶解したカセイソーダ400g (10.0mol) を1時間かけて滴下した。滴下中、反応温度を10~15℃に保った。滴下終了後ジクロロメタン抽出、水洗後溶媒と過剰のエピクロロヒドリンを留去し、さらに減圧蒸留により62~64℃/0.25mmHgの留分のグリシジルスルフィド521g (収率73%)を得た。次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに上記の留分365.5g (2.5mol) とチオ尿素952.6g (12.5mol) と無水酢酸29.6g (0.3mol)、さらに溶媒としてトルエン2.5L およびメタノール2.5Lを仕込み、30℃で9時間反応した。反応後トルエンで抽出し、1%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ無色透明のビス(β-エピチオプロピル)スルフィド401.1g (収率90%)を得た。本化合物100重量部を10mmHgの減圧下十分に脱気を行った。さらに、触媒としてピペリジンを1重量部配合後均一液とした。ついでモール

ドに注入後、オープン中で80℃、20時間重合硬化し平板状試験片を製造した。得られた試験片の物性を表-2に示した。屈折率、アッペ数ともに従来技術では、達成されなかった高い値を示し、さらに耐熱性、強度も十分に優れ、さらにb値も低く黄色度の低いものであった。

#### 【0035】実施例9

ビス(β-エピチオプロピル)スルフィド100重量部を10mmHgの減圧下に十分脱気を行った。さらに触媒としてトリエチルアミンを0.2重量部配合後均一液とした。ついでモールドに注入後、オープン中で40℃から100℃まで10時間かけて昇温し重合硬化した。得られた平板状試験片の物性を表-2に示した。

#### 【0036】実施例10

ビス(β-エピチオプロピル)スルフィド100重量部に触媒としてN,N-ジエチルエタノールアミン0.58重量部配合後均一液とした。さらに、10mmHgの減圧下に脱気を行った。ついでモールドに注入後、オープン中で40℃から80℃まで10時間かけて昇温し重合硬化した。得られた試験片の物性を表-2に示した。

#### 【0037】実施例11

ビス(β-エピチオプロピル)スルフィド100重量部に触媒としてトリフェニルフォスフィン0.1重量部配合後均一液とした。さらに、10mmHgの減圧下に脱気を行った。ついでモールドに注入後、オープン中で80℃、15時間重合硬化し平板状試験片を製造した。得られた試験片の物性を表2に示した。

#### 【0038】実施例12

オープン中で80℃、10時間重合硬化する以外は、実施例11を繰り返した。得られた試験片の物性を表2に示した。

#### 【0039】実施例13

オープン中で80℃、5時間重合硬化する以外は、実施例11を繰り返した。得られた試験片の物性を表2に示した。

#### 【0040】実施例14

オープン中で80℃、2時間重合硬化する以外は、実施例11を繰り返した。得られた試験片の物性を表2に示した。

#### 【0041】実施例15

ビス(β-エピチオプロピル)スルフィド100重量部に触媒として水添4,4'-ジアミノジフェニルメタンを5重量部配合後均一液とした。さらに10mmHgの減圧下十分に脱気を行った。ついでモールドに注入後、オープン中で80℃、15時間重合硬化し平板状試験片を製造した。得られた試験片の物性を表-2に示した。

#### 【0042】実施例16

触媒として水添4,4'-ジアミノジフェニルメタンを10重量部配合する以外は実施例15を繰り返した。得られた試験片の物性を表-2に示した。

#### 【0043】実施例17

触媒として水添4,4'-ジアミノジフェニルメタンを15重量部配合する以外は実施例15を繰り返した。得られた試験片の物性を表-2に示した。

#### 【0044】実施例18

ビス(β-エピチオプロピル)スルフィド100重量部に触媒としてトリフェニルフォスフィン0.1重量部、抗酸化剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.2重量部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部を配合後、室温で攪拌し均一液とした。さらに10mmHgの減圧下十分に脱気を行った。ついでレンズ用モールドに注入し、オープン中で80℃、15時間重合硬化しレンズを製造した。重合物は、モールドより容易に離型し、また重合中に剥がれることもなく、レンズを得る事ができた。得られたレンズは従来にない優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、色調は無色(b値=0.65)であり、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。新規なレンズ材料として十分使用可能と判断された。また、得られたレンズの物性を表2に示した。

#### 【0045】比較例5

ビス(β-エポキシプロピル)エーテルを使用し実施例8を繰り返した。重合硬化が不十分で試験片を得ることが出来なかった。

#### 【0046】比較例6

ビス(β-エポキシプロピル)スルフィドを使用し実施例8を繰り返した。試験片は得られたものの、耐熱性は室温程度の黄色軟質材料であった。屈折率、アッペ数を表2に示した。

#### 【0047】比較例7

1,2-ビス(β-エピチオプロピルオキシ)エタンを使用し実施例8を繰り返した。得られた試験片の物性を表1に示した。

#### 【0048】比較例8

2,2-ビス{4-(β-エピチオプロピルオキシ)}フェニルプロパンを使用し実施例8を繰り返した。得られた試験片の物性を表2に示した。

#### 【0049】比較例9

2,2-ビス{4-(β-エピチオプロピルオキシ)}フェニルプロパン75重量部と1-メルカプト-4-ヒドロキシベンゼン25重量部を使用し実施例8を繰り返した。得られた試験片の物性を表2に示した。

#### 【0050】比較例10

1,8-ジメルカプト-4-メルカプトメチル-3,6-ジチアオクタン48重量部とメタキシリレンジイソシアネート52重量部の混合物に硬化触媒としてジブチルスズクロライドを混合物100重量部に対して0.1重量部配合後均一液とし、さらに10mmHgの減圧下十

分に脱気を行った。ついでモールドに注入後、オープン  
中で 80℃、20 時間重合硬化し平板状試験片を製造し  
た。得られた試験片の物性を表 2 に示した。

【0051】

【表 2】

表 2

	化合物	nD	μD	比重	軟化点 (°C)	強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	色調 (b 値)
実施例 8	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.704	35	1.40	110	1200	0.6
実施例 9	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.704	35	1.40	150	1400	0.5
実施例 10	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.704	35	1.40	100	1600	0.4
実施例 11	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.704	35	1.40	150	1500	0.6
実施例 12	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.703	35	1.40	100	1500	0.5
実施例 13	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.701	35	1.39	70	1600	0.5
実施例 14	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.697	34	1.38	40	1800	0.5
実施例 15	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.701	35	1.40	120	1200	0.6
実施例 16	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.697	35	1.40	100	1000	0.7
実施例 17	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.692	35	1.40	80	800	0.8
実施例 18	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.703	35	1.40	140	1500	0.5
比較例 5	ビス-(β-エポキシ プロピル)エーテル	硬化物得られず					
比較例 6	ビス-(β-エポキシ プロピル)スルフィド	1.576	47	1.31	~	-	3.3
比較例 7	ビス-(β-エポキシ プロピル)エタン	1.610	43	1.31	120	900	0.7
比較例 8	2,2-ビス-(4- (β-エポキシプロ ピルオキシ)フェニル) プロパン	1.623	30	1.24	150	800	0.8
比較例 9	2,2-ビス-(4- (β-エポキシプロ ピルオキシ)フェニル) プロパン/1-メチル ブチ-4-ヒドロキシベ ンゼン=75/25	1.625	30	1.25	50	800	0.9
比較例 10	1,8-ジメチル-4 -メチル-2-ヒドロキシ-3, 6-ジメチル-2-ヒドロキシ メチル-2-ヒドロキシ ベンゼン=48/52	1.660	31	1.37	70	1200	0.6

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// C 0 8 G 75/08

識別記号

NTW

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 75/08

技術表示箇所

NTW

(72) 発明者 竹内 基晴  
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 堀越 裕  
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内  
(72) 発明者 高橋 健一  
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内